



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 18 231 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 07 D 333/22
A 01 N 43/10

⑳ Aktenzeichen: 102 18 231.0
㉔ Anmeldetag: 24. 4. 2002
㉕ Offenlegungstag: 6. 11. 2003

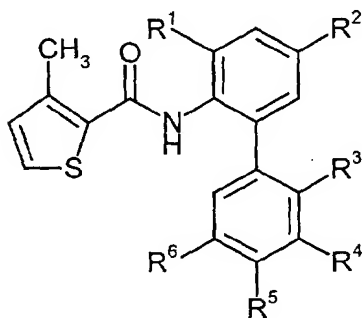
DE 102 18 231 A 1

㉚ Anmelder:
Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

㉛ Erfinder:
Dunkel, Ralf, Dr., 40789 Monheim, DE; Rieck, Heiko,
Dr., 40764 Langenfeld, DE; Elbe, Hans-Ludwig, Dr.,
42329 Wuppertal, DE; Wachendorff-Neumann,
Ulrike, Dr., 56566 Neuwied, DE; Mauler-Machnik,
Astrid, Dipl.-Ing. agr. Dr., 42799 Leichlingen, DE;
Kuck, Karl-Heinz, Dr., 40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Methylthiophencarboxanilide
⑤7 Neue Methylthiophencarboxanilide der Formel (I)



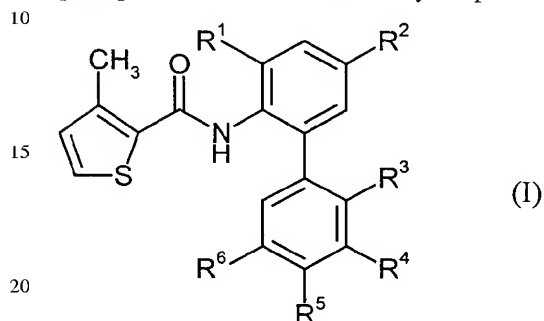
in welcher
R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die in der Beschreibung angege-
benen Bedeutungen haben,
mehrere Verfahren zum Herstellen dieser Stoffe und de-
ren Verwendung zum Bekämpfen von unerwünschten Mi-
kroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren
Herstellung.

DE 102 18 231 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Methylthiophencarboxanilide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz und Materialschutz.

5 [0002] Es ist bereits bekannt geworden, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z. B. WO 93/11097, Can. Pestic. Biochem. Physiol. 1980, 14, 26–40, Can. Pestic. Biochem. Physiol. 1986, 25, 188–204, JP 2001-72507, JP 2001-72510 oder EP-A 0 545 099). Die Wirksamkeit der dort beschriebenen Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

[0003] Es wurden nun neue Methylthiophencarboxanilide der Formel (I)



gefunden, in welcher

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen,

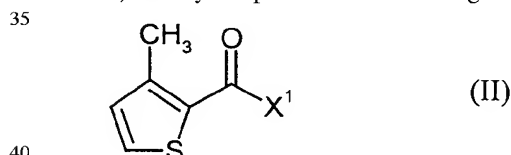
25 R^3 , R^4 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen,

R^5 für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Halogenatomen oder C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

30 wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

[0004] Weiterhin wurde gefunden, dass man Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) erhält, indem man

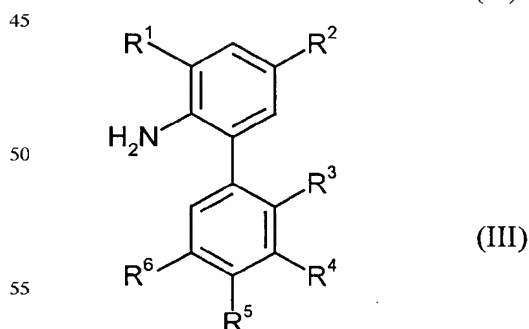
a) Methylthiophencarbonsäurehalogenide der Formel (II)



in welcher

X^1 für Halogen steht,

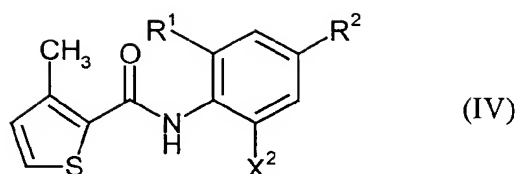
mit einem Anilinderivat der Formel (III)



in welcher

60 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

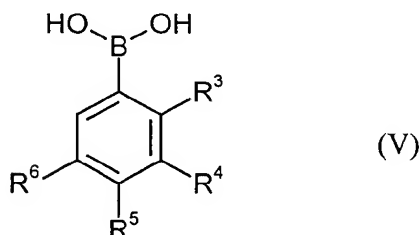
b) Methylthiophencarboxhalogenanilide der Formel (IV)



5

in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 X^2 für Brom oder Iod steht,
 mit einer Boronsäure der Formel (V)

10



15

20

in welcher
 R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Ge-
 genwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

25

[0005] Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

30

[0006] Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

[0007] Die erfindungsgemäßen Methylthiophencarboxanilide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

[0008] Bevorzugt sind Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) sind, in welcher
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen,
 R^3 , R^4 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl oder Trifluorethyl stehen,
 R^5 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio steht,

35

40

wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

[0009] Besonders bevorzugt sind Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) sind, in welcher
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen,
 R^3 , R^4 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl oder Trifluormethyl stehen,

45

R^5 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Cyclopropyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio steht,

50

wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

[0010] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 und R^2 jeweils für Wasserstoff stehen.

[0011] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 für Fluor und R^2 für Wasserstoff steht.

55

[0012] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 für Wasserstoff und R^2 für Fluor steht.

[0013] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^3 , R^4 und R^6 jeweils für Wasserstoff stehen und R^5 nicht für Wasserstoff steht.

[0014] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^3 und R^6 jeweils für Wasserstoff stehen und R^4 und R^5 jeweils nicht für Wasserstoff stehen.

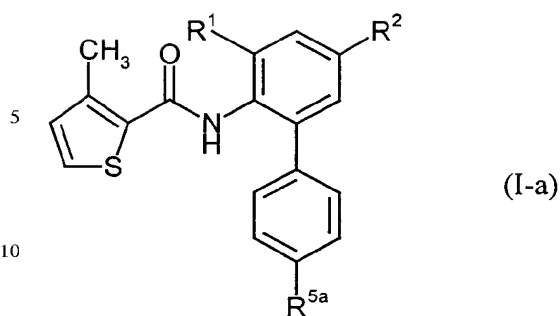
60

[0015] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^4 und R^6 jeweils für Wasserstoff stehen und R^3 und R^5 jeweils nicht für Wasserstoff stehen.

[0016] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^3 und R^5 jeweils für Wasserstoff stehen und R^4 und R^6 jeweils nicht für Wasserstoff stehen.

65

[0017] Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-a)



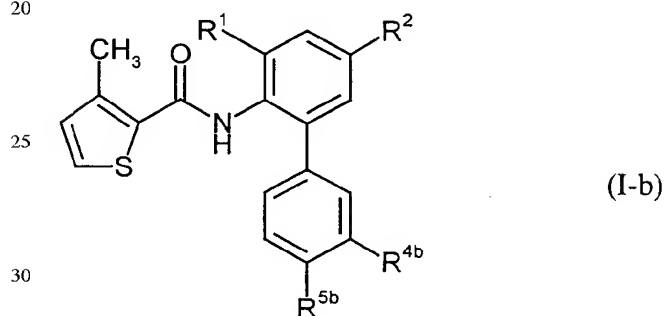
in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R^{5a} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, oder Trifluormethylthio steht.

[0018] Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-a), in welcher R^1 und R^2 jeweils für Wasserstoff stehen.

[0019] Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-b)



in welcher

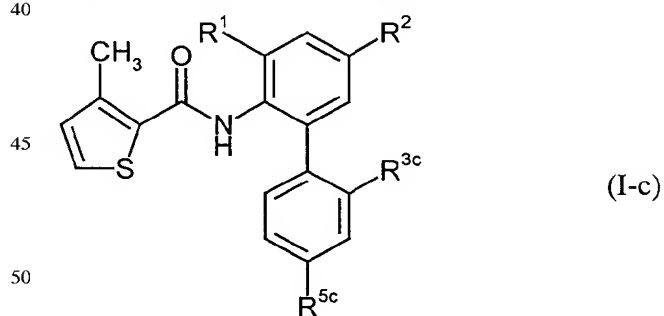
R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R^{4b} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl steht und

R^{5b} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht.

[0020] Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-b), in welcher R^1 und R^2 jeweils für Wasserstoff stehen.

[0021] Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-c)



in welcher

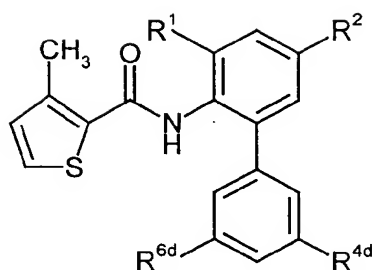
R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R^{3c} für Fluor, Chlor, Brom oder Methyl steht und

R^{5c} für Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht.

[0022] Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-c), in welcher R^1 und R^2 jeweils für Wasserstoff stehen.

[0023] Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-d)



(I-d)

in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R^{4d} für Fluor oder Chlor steht und

R^{6d} für Fluor, Chlor, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy steht.

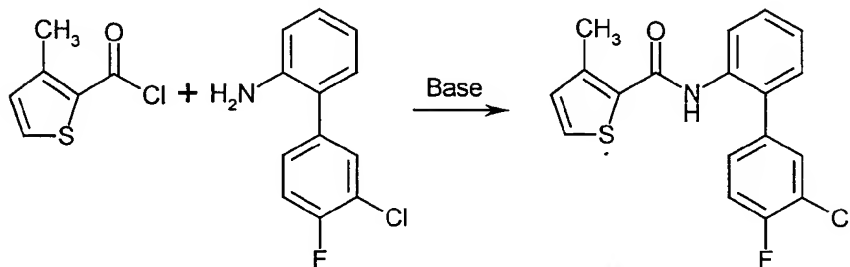
[0024] Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-d), in welcher R^1 und R^2 jeweils für Wasserstoff stehen.

[0025] Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

[0026] Gesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z. B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

[0027] Durch Halogen substituierte Reste, z. B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach bis zur maximal möglichen Substituentenzahl halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom.

[0028] Verwendet man beispielsweise 3-Methyl-2-thiophencarbonylchlorid und 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amine als Ausgangsstoffe sowie eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



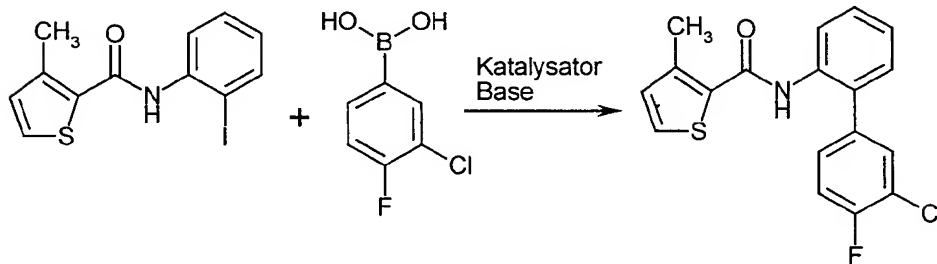
[0029] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Methylthiophencarbonsäurehalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht X^1 bevorzugt für Chlor.

[0030] Die Methylthiophencarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bekannte erhältliche Laborchemikalien.

[0031] Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinderivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt angegeben wurden.

[0032] Die Anilinderivate der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. z. B. Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165–166; Chem. Pharm. Bull. 1992, 40, 240–4; JP 9-132567).

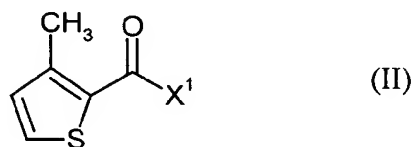
[0033] Verwendet man beispielsweise N-(2-Iodphenyl)-3-methyl-2-thiophencarboxamid und 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



[0034] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Methylthiophencarboxhalogenanilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) stehen R^1 und R^2 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt angegeben wurden. X^2 steht bevorzugt für Brom oder Iod.

[0035] Die Methylthiophencarboxhalogenanilide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

c) Methylthiophencarbonsäurehalogenide der Formel (II)



in welcher
X¹ für Halogen steht,

mit 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

[0036] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Methylthiophencarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bereits oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

[0037] Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Stoffe 2-Bromanilin und 2-Iodanilin sind bekannte Syntheschemikalien.

[0038] Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäuren sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R³, R⁴, R⁵ und R⁶ bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt angegeben wurden.

[0039] Boronsäuren der Formel (V) sind bekannte Syntheschemikalien. Sie können auch unmittelbar vor der Reaktion direkt aus Halogenbenzolderivaten und Boronsäureestern hergestellt und ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt werden (siehe auch die Herstellungsbeispiele).

[0040] Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens (a) und (c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petroether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

[0041] Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (c) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononon (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

[0042] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

[0043] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Methylthiophencarbonsäurehalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinderivat der Formel (III) ein.

[0044] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des Methylthiophencarbonsäurehalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin ein.

[0045] Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petroether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, s- oder t-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

[0046] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugs-

weise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, fluoride, phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Cäsiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium, Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid oder (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid) infrage.

[0049] Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und einen Komplexliganden, wie beispielsweise Triethylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)biphenyl, 2-(Di-tert-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, Triphenylphosphan, Tris(o-tolyl)-phosphan, Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphenyl)-phosphit getrennt zur Reaktion zugibt.

[0050] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Methylthiophencarboxhalogenanilids der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäure der Formel (V) ein.

[0051] Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

[0052] Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

[0053] Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

[0054] Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomyetaceae einsetzen.

[0055] Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

[0056] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

[0057] Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanz-

zen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

5 [0058] Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

[0059] Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

10 [0060] Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen *Pyrenophora*-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen *Venturia*-, *Sphaerotheca*- und *Podosphaera*-Arten, einsetzen.

[0061] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

15 [0062] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

20 [0063] Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbarer oder nicht schützbarer Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

30 [0064] Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z. B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

[0065] Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

35 [0066] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

40 [0067] Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (*Basidiomyceten*) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

[0068] Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

45 *Alternaria*, wie *Alternaria tenuis*,
50 *Aspergillus*, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
55 *Polyporus*, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
Escherichia, wie *Escherichia coli*,
60 *Pseudomonas*, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

65 [0069] Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

[0070] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln

und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaum-
erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-
ester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate so-
wie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

[0071] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulve-
rige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat,
sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können
mineralische und vegetabile Öle sein.

[0072] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische
Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan,
Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0073] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise
zwischen 0,5 und 90%.

[0074] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit be-
kannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirk-
kungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergisti-
sche Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

[0075] Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacyl, Benzamacyl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Bla-
stacidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,
Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat
(Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon,
Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluamid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethi-
rimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Do-
demorph, Dodine, Drazoxolon,
Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fen-
propimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol,
Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafof, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fube-
ridazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,
Guazatin,
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos
(IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,
Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid,
Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Meth-
furoxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomyacin, Myclobutanil, Myclozolin,
Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiiin,
Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyo-
xorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostro-
bin, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,
Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxifen
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-
methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutyl, Triazoxid, Trichlamid,
Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triform, Triticonazol,
Uniconazol,
Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

- Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
Dagger G, OK-8705, OK-8801,
α-(1,1-Dimethylethyl)-β-(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-fluor-β-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
5 α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-methoxy-α-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
α-(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)-β-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
(E)-α-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
10 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
15 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
20 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyri-
midin-5-carbonitril,
25 2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
30 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
35 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
40 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
45 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
50 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl-cyclopropanocarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
55 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
60 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
4-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin.

Bakterizide

- 65 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Ox-
ytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, *Bacillus popilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanome- 5
 thrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpy-
 ridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis- 10
 Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cyclopro-
 thrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Difluben-
 zuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethopro- 15
 phos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fen-
 pyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocyclopyrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb, 20
 Granuloseviren Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kernpolyederviren
 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidat- 25
 hion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozone, Metolcarb, Metoxadiazon, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos, Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phospha- 30
 midon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Pro-
 thoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Ribavirin, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Ter- 35
 bufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypermethrin, Thiadiazinon, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyc-
 clam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocyclopyrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlorophenidine, Trichlorfon, Trifluriduron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
 YI 5302, Zeta-cypermethrin, Zolaprofos (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furan-2-ylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopro- 40
 pancarboxylat
 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
 2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol 45
 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 3-Methylphenyl-propylcarbamate
 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol 50
 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon *Bacillus thuringiensis* strain EG-
 2348 Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid] 55
 Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester
 [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinylidene]-cyanamid
 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate
 N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin 60
 N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat 65
 N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid
 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol
 [0076] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachs-

tumsregulatoren ist möglich.

[0077] Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z. B. gegen *Candida*-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

[0078] Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

[0079] Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.

[0080] Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

[0081] Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

[0082] Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

[0083] Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäßen verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

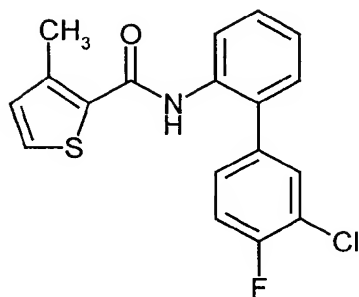
[0084] Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus thuringiensis* (z. B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z. B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z. B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z. B. Mais), StarLink® (z. B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z. B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z. B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z. B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Be-

zeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z. B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

[0085] Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

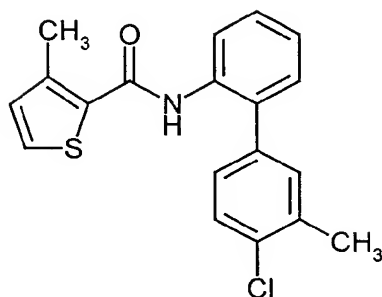


Verfahren (a)

[0086] Zu einer Lösung von 0,288 g (1,3 mmol) 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin in 3 ml Tetrahydrofuran gibt man 0,36 ml (2,6 mmol) Triethylamin und eine Lösung von 0,25 g (1,56 mmol) 3-Methylthiophen-2-carbonylchlorid in 3 ml Tetrahydrofuran. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird aufkonzentriert und mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

[0087] Man erhält 0,45 g (99% der Theorie) N-(3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-3-methyl-2-thiophenecarboxamid mit einem logP (pH 2,3) = 3,85.

Beispiel 2



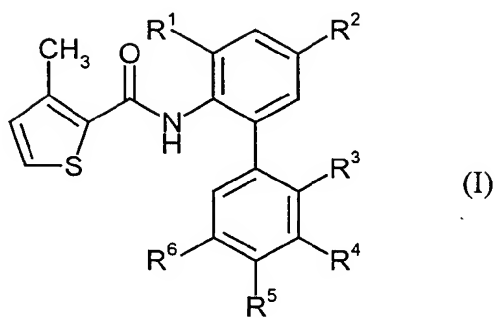
Verfahren (b)

[0088] 103 mg (0,5 mmol) 2-Chlor-5-bromtoluol, 162 mg (1,65 mmol) Kaliumacetat und 152 mg (0,6 mmol) Pinacol-diboronester werden in 8 ml entgastem Dimethylsulfoxid unter Sauerstoffausschluss gelöst und mit einer katalytischen Menge (37 mg) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 80–90°C gerührt. Nach dem Abkühlen gibt man 1,25 ml 2 molare Natriumcarbonatlösung, eine Lösung von 148 mg (0,5 mmol) N-(2-Bromphenyl)-3-methyl-2-thiophenecarboxamid in 4 ml Dimethylsulfoxid, und weitere 37 mg 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid zur Reaktionsmischung hinzu und lässt weitere 16 Stunden bei 80–90°C rühren. Zur Aufarbeitung gibt man 2 ml Wasser und 8 ml Essigsäureethylester zu und trennt die organische Phase ab. Diese wird eingengt und über Aktivkohle und Kieselsäure filtriert. Das Filtrat wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (1 : 1) an Kieselgel chromatographiert.

[0089] Man erhält 79 mg (46% der Theorie) N-(3'-Chlor-4'-methyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-3-methyl-2-thiophenecarboxamid mit dem logP (pH 2,3) = 4,41.

[0090] Analog den Beispielen 1 und 2, sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Beschreibungen der Verfahren a) und b), werden die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

Tabelle 1

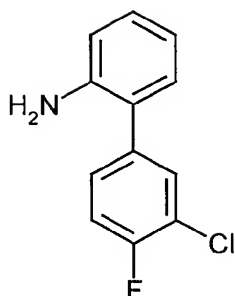


Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	logP
3	H	H	H	H	Br	H	4,12
4	H	H	H	H	CF ₃	H	4,06
5	H	H	H	Cl	H	H	3,97
6	H	H	H	H	OCF ₃	H	4,33
7	H	H	H	H	SCH ₃	H	4,03
8	H	H	H	H	F	H	3,65
9	H	H	H	F	F	H	3,55
10	H	H	H	F	Cl	H	3,85
11	H	H	H	F	OCF ₃	H	4,13
12	H	H	H	CF ₃	OCF ₃	H	4,37
13	H	H	H	Cl	Cl	H	4,18
14	H	H	H	CF ₃	F	H	3,85
15	H	H	H	Cl	H	Cl	4,32
16	H	H	F	H	F	H	3,41
17	H	H	H	CF ₃	Cl	H	4,13
18	H	H	H	CF ₃	CH ₃	H	4,27
19	H	H	Cl	H	Cl	H	5,76
20	H	H	CH ₃	H	Cl	H	4,51
21	H	H	F	H	Cl	H	3,75

DE 102 18 231 A 1

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (II)

Beispiel (II-I)

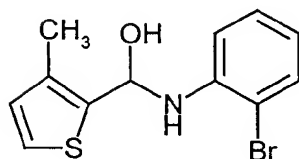


[0091] 38,8 g (223 mmol) 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure, 40,6 g (186 mmol) 2-Iodanilin werden in 220 ml Toluol, 22 ml Ethanol und 45 ml einer 4 M Natriumhydrogencarbonatlösung unter Argon gelöst. Hierzu gibt man 4,3 g (4 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und lässt die Reaktionslösung 16 Stunden bei 80°C unter Argon rühren. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

[0092] Man erhält 22,5 g (48% der Theorie) 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin mit dem logP (pH 2,3 = 3,01.

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (III)

Beispiel (III-I)



Verfahren (c)

[0093] Zu einer Lösung von 5,36 g (0,031 mol) 2-Bromanilin in 80 ml Acetonitril gibt man 5,6 g (0,040 mol) Kaliumcarbonat und 6,0 g (0,037 mol) 3-Methylthiophen-2-carbonylchlorid. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschließend filtriert und bei vermindertem Druck eingedunstet. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (2 : 1) an Kieselgel chromatographiert.

[0094] Man erhält 7,4 g (80% der Theorie) N-(2-Bromphenyl)-3-methyl-2-thiophenecarboxamid mit dem logP (pH 2,3) = 3,30.

[0095] Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

[0096] Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2,3 mit 0,1% wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril.

[0097] Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

[0098] Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Podosphaera-Test (Apfel)/protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

[0099] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0100] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensus-

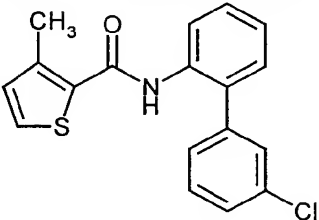
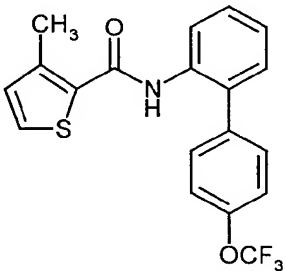
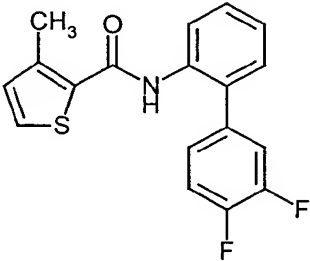
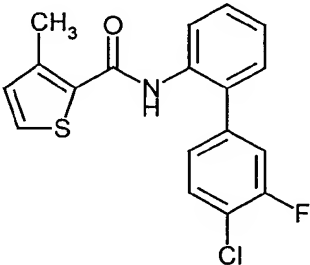
pension des Apfelmehltaueregers *Podosphaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% aufgestellt.

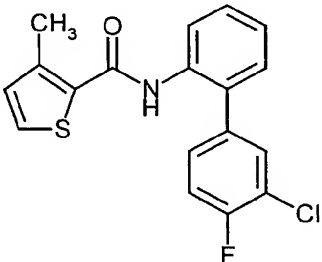
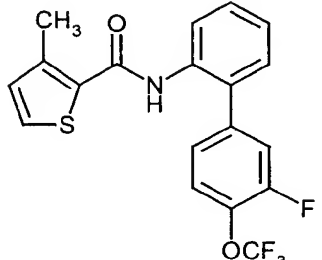
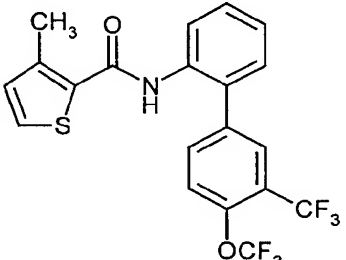
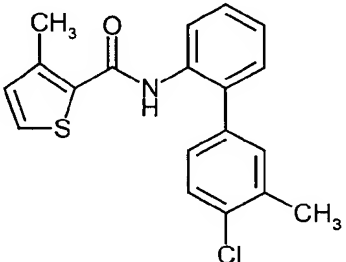
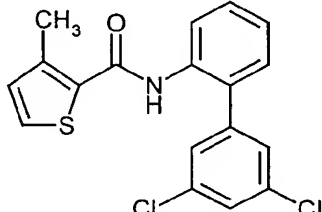
[0101] 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

5 [0102] Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle A

Podosphaera-Test (Apfel)/protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
5 	100	100
6 	100	100
9 	100	100
10 	100	100

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
1 	100	100
11 	100	100
12 	100	100
2 	100	100
15 	100	100

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<div data-bbox="219 367 251 409">19</div> <div data-bbox="337 254 654 520"> </div>	100	100
<div data-bbox="219 661 251 703">13</div> <div data-bbox="337 552 654 819"> </div>	100	100

Beispiel B

Sphaerotheca-Test (Gurke)/protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

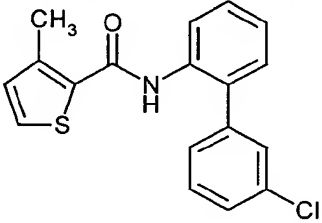
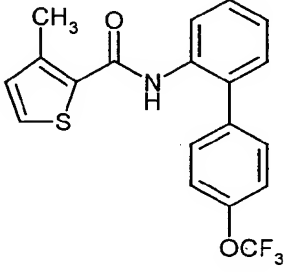
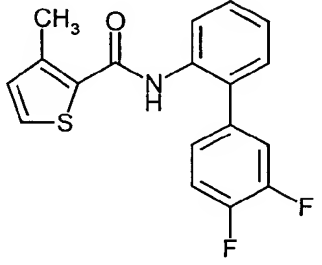
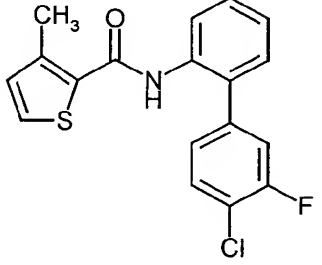
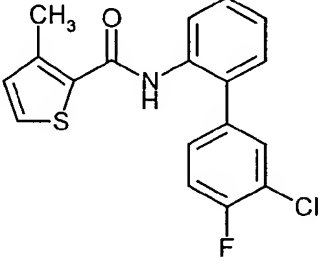
1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykoether

[0103] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0104] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% im Gewächshaus aufgestellt.

[0105] 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

[0106] Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
5 	100	93
6 	100	100
9 	100	100
10 	100	100
1 	100	100

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<div data-bbox="220 369 253 401">11</div> <div data-bbox="337 254 651 527"> </div>	100	100
<div data-bbox="220 674 253 705">12</div> <div data-bbox="326 558 667 831"> </div>	100	100
<div data-bbox="220 957 253 989">15</div> <div data-bbox="337 863 651 1083"> </div>	100	100
<div data-bbox="220 1230 253 1262">19</div> <div data-bbox="337 1115 651 1377"> </div>	100	96
<div data-bbox="220 1530 253 1562">13</div> <div data-bbox="337 1415 651 1677"> </div>	100	100

Beispiel C

Venturia – Test (Apfel)/protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykoether

[0107] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

5

[0108] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidien-suspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

[0109] Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.

10

[0110] 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

[0111] Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

15

20

25

30

35

40

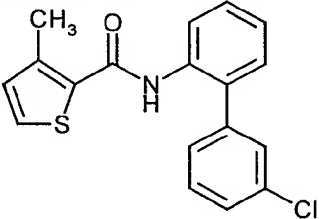
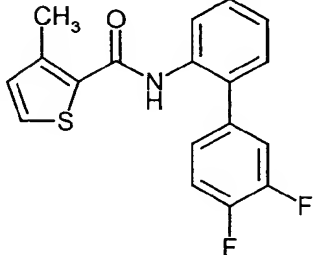
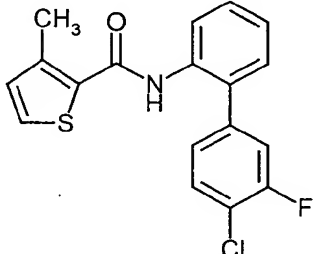
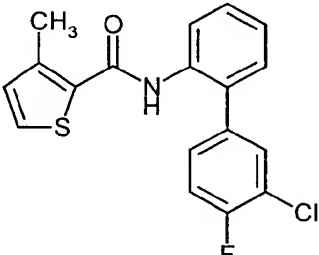
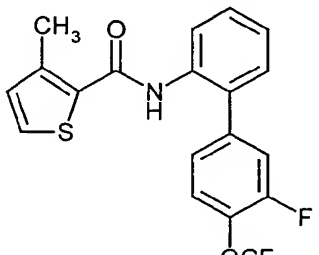
45

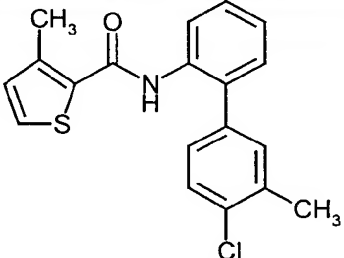
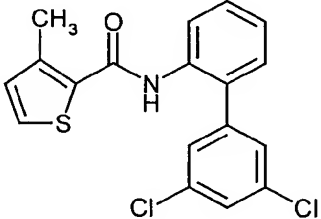
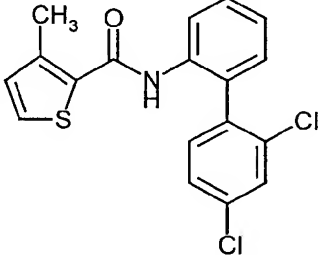
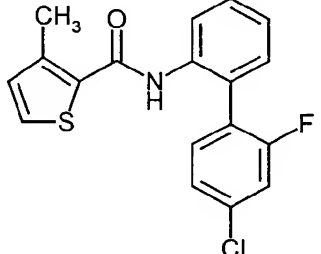
50

55

60

65

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
5  <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)NC2=CC=CC=C2C3=CC=C(C=C3)Cl</chem>	100	100
9  <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)NC2=CC=CC=C2C3=CC=C(C=C3)F(F)</chem>	100	100
10  <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)NC2=CC=CC=C2C3=CC=C(C=C3)F(Cl)</chem>	100	100
1  <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)NC2=CC=CC=C2C3=CC=C(C=C3)F(Cl)</chem>	100	100
11  <chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)NC2=CC=CC=C2C3=CC=C(C=C3)F(OC(F)(F)F)</chem>	100	100

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
2 	100	100
15 	100	97
19 	100	99
13 	100	100

Beispiel D

Alternaria-Test (Tomate)/protektiv

Lösungsmittel:

49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator:

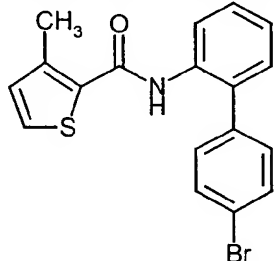
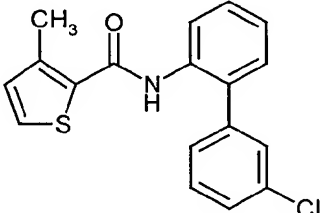
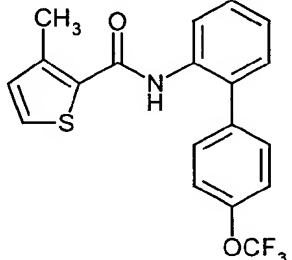
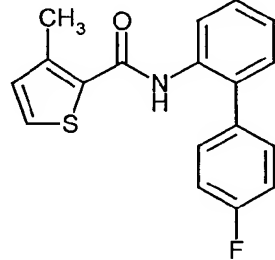
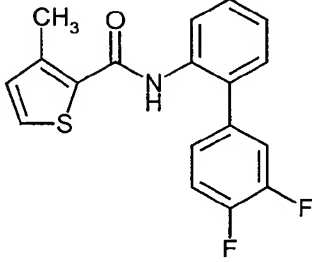
1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

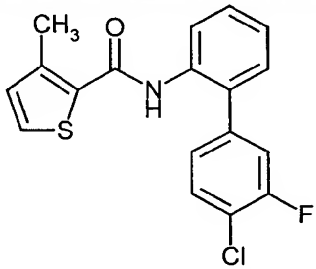
[0112] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0113] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100% relativer Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96% relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

[0114] 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

[0115] Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
3 	750	100
5 	750	100
6 	750	100
8 	750	100
9 	750	100

Wirkstoff		Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
10		750	100

Beispiel E

Pyrenophora teres-Test (Gerste)/protektiv

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

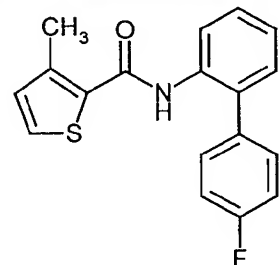
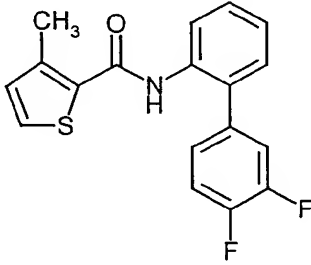
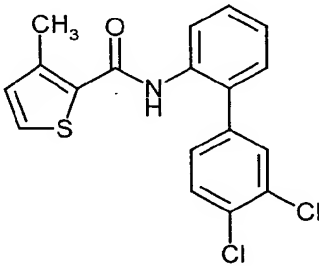
[0116] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0117] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Pyrenophora teres* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

[0118] Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt.

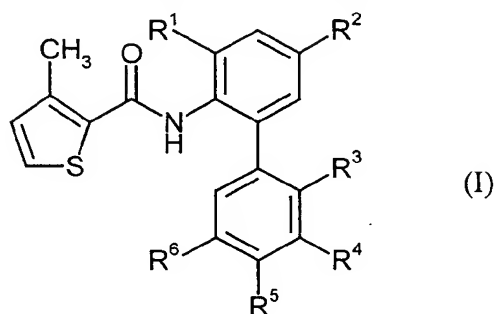
[0119] 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

[0120] Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<div>8</div> 	500	80
<div>9</div> 	500	100
<div>13</div> 	500	94

Patentansprüche

1. Methylthiophencarboxanilide der Formel (I)



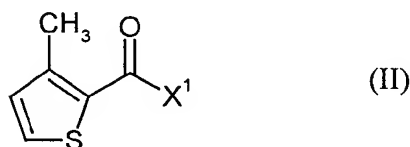
in welcher

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen,
 R^3 , R^4 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl
oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen,

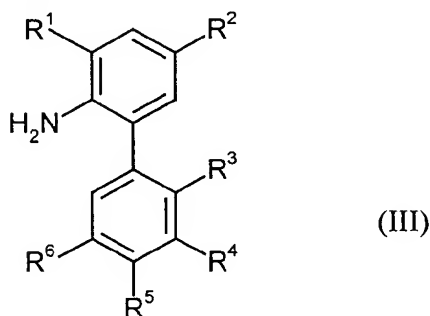
R^5 für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -
Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 5
Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Halogenatomen oder C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 5
Halogenatomen steht,

wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.

2. Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen,
 R^3 , R^4 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod,
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl oder Trifluorethyl stehen,
 R^5 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclo- 5
propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl,
Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio
oder Trifluormethylthio steht,
wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
3. Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher 10
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen,
 R^3 , R^4 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod,
Methyl oder Trifluormethyl stehen,
 R^5 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Cyclopropyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trichlorme- 15
thyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Di-
fluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio steht,
wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
4. Verfahren zum Herstellen von Methylthiophencarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, dass man
- a) Methylthiophencarbonsäurehalogenide der Formel (II) 20

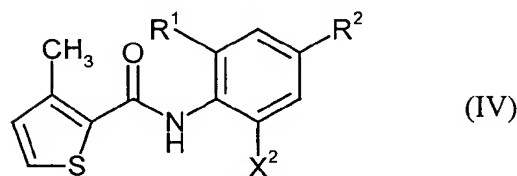


in welcher
 X^1 für Halogen steht,
mit einem Anilinderivat der Formel (III) 25

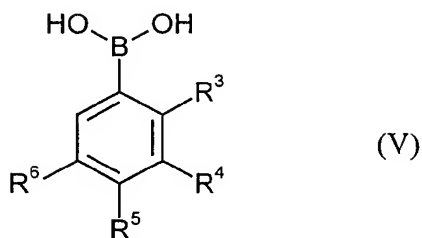


in welcher
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, 45
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels umsetzt, oder

b) Methylthiophencarboxhalogenanilide der Formel (IV)



in welcher
 R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
 X^2 für Brom oder Iod steht,
mit einer Boronsäure der Formel (V) 50



in welcher
 R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

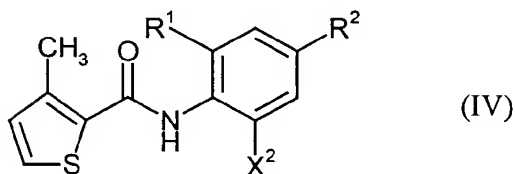
15 5. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Methylthiophencarboxanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

6. Verwendung von Methylthiophencarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.

20 7. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

8. Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Methylthiophencarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

25 9. Methylthiophencarboxhalogenanilide der Formel (IV)



35 in welcher
 R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
 X^2 für Brom oder Iod steht.

40

45

50

55

60

65